

Customer No. 22,852
Attorney Docket No. 01197.0228



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Junichiro KATO et al.

Serial No.: 10/082,219

Filed: February 26, 2002

For: POLYKETONE FIBER AND
PROCESS FOR PRODUCING
THE SAME

)
)
) Group Art Unit:

)
) Examiner:
)
)
)
)

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

CLAIM FOR PRIORITY

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing dates of Japanese Patent Applications Numbers 2001-052718, filed February 27, 2001, and 2001-274563, filed September 11, 2001 for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, certified copies of the priority applications are filed herewith.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By: 

Arthur S. Garrett
Reg. No. 20,338

Dated: June 25, 2002

FINNEGAN
HENDERSON
FARABOW
GARRETT &
DUNNER LLP

1300 I Street NW
Washington, DC 20005
202.408.4000
Fax 202.408.4400
www.finnegan.com

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 2月27日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-052718

[ST.10/C]:

[JP 2001-052718]

出 願 人

Applicant(s): 旭化成株式会社

2002年 6月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2002-3044619

【書類名】 特許願

【整理番号】 X13-00118

【提出日】 平成13年 2月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D01F 6/30

【発明者】

 【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会
社内

 【氏名】 森田 徹

【発明者】

 【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会
社内

 【氏名】 加藤 仁一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000000033

 【氏名又は名称】 旭化成株式会社

 【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011187

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリケトン繊維の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繰り返し単位の 95 モル%以上が化学式 (1) で示されるポリケトンと金属塩水溶液とからなるポリケトン溶液を用いたポリケトン繊維の製造方法において、金属塩水溶液が塩濃度 59.0～64.0 質量%である塩化カルシウム／塩化亜鉛（質量比は 68.0／32.0～61.0／39.0）の水溶液であり、ポリケトンの極限粘度 $[\eta]$ が 4.0～20 dl/g、ポリマー濃度が 1.0～15 質量%であるポリケトン溶液を、60～150℃の温度で紡出口金から -50～20℃の凝固浴へ押し出し、凝固ドラフト 0.2～2.0 で引き上げ、得られた繊維状物を水洗浄して金属塩を実質的に除去した後、乾燥ドラフト 0.50～1.5 で乾燥し、100～300℃で、15.0 倍以上延伸することを特徴とするポリケトン繊維の製造方法。

【化 1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、強度及び弾性率の高いポリケトン繊維の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一酸化炭素とエチレン、プロピレンのようなオレフィンとをパラジウムやニッケル等といった遷移金属錯体を触媒として用いて重合させることにより、一酸化炭素とオレフィンが実質上、完全に交互共重合したポリケトンが得られることが知られている（工業材料、12月号、第5ページ、1997年）。

ポリケトンを実業資材用繊維として応用する検討が多くの研究者によってなされ、高強度、高弾性率、高温での寸法安定性、接着性、耐クリープ特性を生かし

てタイヤコード、ベルト等の補強繊維、プラスチックの補強用繊維、といった複合材料用繊維への応用が期待されている。

【0003】

特に、エチレンと一酸化炭素の繰り返し単位からなるポリケトン（以下、ECO、と略する）は、高温での寸法安定性が最も高く、また、ポリエチレンやポリビニールアルコールのように分子鎖のコンフォメーションが直線に近いために、強度が 17.6 cN/dtex 以上、弾性率が 441 cN/dtex 以上の、いわゆるスーパー繊維と呼ばれる高性能繊維となりえる。

強度 17.6 cN/dtex 以上、弾性率が 441 cN/dtex 以上のポリケトン繊維が工業的に製造可能となれば、スチールタイヤコードの代替として使用できる可能性がある。

【0004】

スチールタイヤコードは、単位断面積あたりの強度及び弾性率がスーパー繊維の領域にあり、高温での寸法安定性も高いが、密度が大きいためタイヤの質量が大きくなり、自動車の燃費の悪化をもたらす。高性能ポリケトン繊維は、タイヤの性能を維持したまま軽量化を達成することが可能であり、環境問題改善の効果が期待される。

このECO繊維は、熔融紡糸により製造するのが困難であるため、溶剤にECOを溶解して乾式又は湿式紡糸法にて繊維化を行っている。例えば、特開平2-112413号公報、特開平4-228613号公報、特表平4-505344号公報、特表平7-508317号公報等には、ヘキサフルオロイソプロパノール、m-クレゾール、クロロフェノール、レゾルシン/水、フェノール/アセトン、プロピレンカーボネート/ヒドロキノン、ピロール、レゾルシン/プロピレンカーボネート、ピリジン、ギ酸等の有機溶剤を用いた湿式紡糸法が開示されている。

【0005】

ポリケトン繊維の強度及び弾性率を高めるために、ポリエチレン、ポリビニールアルコール等にみられるゲル紡糸法がいくつか検討され、一般的に、ゲル紡糸には浴中で急冷することにより熱可逆性のゲルを形成する溶剤が選択される。その

ようなポリケトンの溶剤としては、例えば、特表平4-505344号公報、特表平5-504371号公報には、ピロール、フェノール、ピリジン、安息香酸、ギ酸、N-メチルピロリジン、アニリン、フェノキシエタノール、N-メチルイミダゾール等、が示され、特表平8-5073828号公報にはエチレンカーボネート、ベンジルアルコール、 γ -ブチロラクトン、ジプロピレングリコール等が示されている。

【0006】

これらの溶剤を用いた湿式紡糸により強度17.6 cN/dtex以上のポリケトン繊維は得られているが、これらの溶剤は毒性が高い、ポリケトンと高温で反応する、ポリケトンに対する溶解性が低い、可燃性が高く防爆設備が必要である、等の点から、工業的な方法としては問題があった。

これに対して、例えば、国際特許出願第99/18143号、国際特許出願第00/09611号等では、例えば、亜鉛塩、カルシウム塩、鉄塩等の金属塩の水溶液を溶剤として使用できることが提案されている。これらは低毒性、不燃、安価で、紡糸安定性、溶剤回収性に優れ、工業用溶剤として優れている。

【0007】

また、本出願人は、特願平11-293928号において、金属塩水溶液を溶剤としてゲル紡糸を行う方法を提案した。この方法は、亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩、鉄塩の金属塩水溶液からなる溶剤を用い、0~250℃の温度範囲に相分離温度を有するポリケトン溶液を紡糸し、冷却凝固させて熱可逆ゲル繊維を形成させるもので、溶剤の可燃性や毒性は低く、ポリケトンの化学架橋や分子量低下を起こさず良好に溶解し、より高強度及び高弾性率のポリケトン繊維を製造することが可能である。

【0008】

しかしながら、ここで開示された溶剤及び紡糸法のみでは、強度が17.6 cN/dtex以上、かつ、弾性率が441 cN/dtex以上のポリケトン繊維を得ることは困難である。

【0009】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、以下の課題を解決することを目的とする。

(1) 低毒性、不燃、安価で、溶剤回収性に優れた溶剤を用いた湿式紡糸方法によりポリケトン繊維を製造すること。

2) 強度が 17.6 cN/dtex 以上、かつ、弾性率が 441 cN/dtex 以上のポリケトン繊維を製造すること。

【0010】

【課題を解決するための手段】

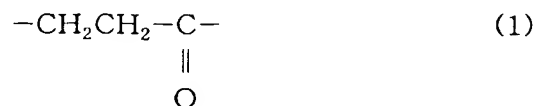
本発明者らは上記の課題を解決するために、ポリケトンの溶液組成及びポリケトン繊維の製造方法を詳細に検討した結果、驚くべきことに、極めて狭い組成領域のポリケトン溶液を特定温度で特定低温凝固浴に押し出すことに加え、凝固ドラフト及び乾燥ドラフトを規定することにより、強度 17.6 cN/dtex 以上、かつ、弾性率 441 cN/dtex 以上のポリケトン繊維が得られることがわかり、本発明に到達した。

【0011】

即ち、本発明は、繰り返し単位の95モル%以上が化学式(1)で示されるポリケトンと金属塩水溶液からなるポリケトン溶液を用いたポリケトン繊維の製造方法において、金属塩水溶液が塩濃度59.0～64.0質量%である塩化カルシウム/塩化亜鉛(質量比は68.0/32.0～61.0/39.0)の水溶液であり、ポリケトンの極限粘度 $[\eta]$ が $4.0 \sim 20 \text{ dl/g}$ 、ポリマー濃度が1.0～15質量%であるポリケトン溶液を、60～150℃の温度で紡口口金から-50～20℃の凝固浴へ押し出し、凝固ドラフト0.2～2.0で引き上げ、得られた繊維状物を水洗浄して金属塩を実質的に除去した後、乾燥ドラフト0.50～1.5で乾燥し、100～300℃で、15.0倍以上延伸することを特徴とするポリケトン繊維の製造方法である。

【0012】

【化2】



【 0 0 1 3 】

本発明のポリケトン、繰返し単位の 9 5 モル % 以上が上記の式 (1) で示されるものである。 5 モル % 未満の範囲で上記の式 (1) 以外の繰返し単位、例えば、化学式 (2) に示したもの等を含含有していてもよい。

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



【 0 0 1 5 】

式中、R は、エチレン以外の炭素数 1 ～ 3 0 の有機基であり、例えば、プロピレン、ブチレン、1-フェニルエチレン等である。これらの水素原子の一部又は全部が、ハロゲン基、エステル基、アミド基、水酸基、エーテル基で置換されていてもよい。もちろん、R は 2 種以上であってもよく、例えば、プロピレンと 1-フェニルエチレンが混在していてもよい。より高強度及び高弾性率が達成可能で、高温での強度及び弾性率の保持性が優れる、という観点から、繰返し単位の 9 7 モル % 以上が上記の式 (1) で示されるポリケトンであることが好ましく、より好ましくは 1 0 0 モル % である。

【 0 0 1 6 】

金属塩水溶液の金属塩は、塩化カルシウムと塩化亜鉛の複合塩であり、その質量比が 6 8 . 0 / 3 2 . 0 ～ 6 1 . 0 / 3 9 . 0 (塩化カルシウム / 塩化亜鉛) であり、金属塩の水溶液の塩濃度は 5 9 . 0 ～ 6 4 . 0 質量 % であることが必要である。

金属塩水溶液を溶剤としたポリケトン溶液は、1 0 ～ 5 0 ℃ の範囲に相分離温度を有する。相分離温度とは、実質的に均一に溶解したポリケトン溶液を徐々に冷却したとき、溶剤にポリケトンが溶けなくなって溶液が不均一な状態 (白濁) になり始める温度のことである。ポリケトン溶液を相分離温度より低い温度の浴に押し出すことによりポリケトン溶液は、全体的に又は部分的にゲル化した繊維状物を形成する。このゲル化繊維状物は、加温していくと再び溶液となる、熱可

逆ゲルである。

【0017】

金属塩水溶液を溶剤に用いて適正な条件下で紡糸を行うと、特にゲル化速度が速く、単糸断面が極めて均一な構造となる。このため、後の延伸工程において単糸断面に対して斑の少ない延伸配向を与えることが可能となり、強度 17.6 cN/dtex 以上、かつ、弾性率 441 cN/dtex 以上のポリケトン繊維が得られる。均一な単糸断面構造が得られる理由として、ゲル化速度が速いため、単糸側面と内部におけるゲル化速度や凝固浴液の浸透による構造形成の違いが極めて小さくなるためと考えられる。

【0018】

金属塩の質量比が $68.0/32.0 \sim 61.0/39.0$ (塩化カルシウム/塩化亜鉛) の範囲からはずれた場合、又は金属塩の水溶液の塩濃度が 59.0% 未満の場合や 64.0% 質量% を越える場合には、ゲル化速度が遅くなり、均一な断面構造が得られなかったり、凝固浴中で糸切れが多くなるなどの紡糸の不安定化をもたらし、延伸による高強度化が困難になる。さらに好ましい条件としては、塩化カルシウムと塩化亜鉛の複合塩の質量比が $65.0/35.0 \sim 63.0/37.0$ (塩化カルシウム/塩化亜鉛) で、塩濃度が $60.0 \sim 62.0\%$ 質量% である。

なお、塩濃度は、以下の式で定義される値である。

$$\text{塩濃度 (質量\%)} = [\text{塩の質量} / (\text{塩の質量} + \text{水の質量})] \times 100$$

【0019】

金属塩水溶液に溶解するポリケトンの極限粘度 $[\eta]$ は $4.0 \sim 20 \text{ dl/g}$ である。 4.0 dl/g 未満では強度 17.6 cN/dtex 以上を達成することができず、 20 dl/g を越えると均一に溶解することが困難になり、やはり強度 17.6 cN/dtex 以上のポリケトン繊維を製造することができない。好ましい $[\eta]$ の範囲としては $5.0 \sim 15 \text{ dl/g}$ 、より好ましくは $6.0 \sim 10 \text{ dl/g}$ である。

【0020】

金属塩水溶液にポリケトンを混合、溶解してポリケトン溶液を作成する。ポリ

ケトン溶液のポリマー濃度は 1.0～1.5 質量%である。ポリマー濃度が 1.0 質量%未満では濃度が低すぎて、ゲル化速度が遅くなり、均一な単糸断面構造が得られない。1.5 質量%を越えると、分子の絡み合いが多くなるためか延伸倍率が上がらない。このため、強度 17.6 cN/dtex 以上、かつ、弾性率 441 cN/dtex 以上のポリケトン繊維を製造することができない。同様な観点で、3.0～1.2 質量%が好ましく、5.0～9.0 質量%がより好ましい。なお、ポリマー濃度は、以下の式で定義される値である。

ポリマー濃度（質量%）

$$= \left[\frac{\text{ポリマー質量}}{\text{ポリマー質量} + \text{金属塩水溶液の質量}} \right] \times 100$$

【0021】

金属塩水溶液にポリケトン溶解する方法については特に限定はないが、以下に、好ましい例を挙げて説明する。

溶解機にポリケトン及び金属水溶液を入れ、50～150℃の温度範囲で攪拌することが好ましい。攪拌する温度が50℃未満ではポリケトンが完全に溶解するまでの時間が長くなり、150℃を越えるとポリマーの変性が起こる場合がある。より好ましい温度範囲は70～100℃である。脱泡は、減圧下又は大気圧下で放置すれば可能であるが、ポリケトン溶液の粘度が高い場合には、多くの時間がかかる。その場合は、以下の方法を用いることが好ましい。

【0022】

0～30℃の温度範囲でポリケトンと金属塩水溶液を混合し、攪拌しながら減圧する。この方法によると、溶解の進行が遅いために粘度の上昇が抑えられ脱泡が容易となる。温度が0℃未満となると金属塩が析出する場合があり、30℃を越えると溶解の進行速度が速すぎる。空気の進入を抑制しながら前記と同様に50～150℃の温度範囲で攪拌することにより、気泡が無く、実質的に均一なポリケトン溶液が得られる。

【0023】

溶解機にポリケトンを入れ、好ましくは10kPa以下、より好ましくは1kPa以下に減圧した後、脱泡した溶剤を注入し、空気の混入を抑制して50～150℃の温度範囲で攪拌することにより、気泡が無く実質的に均一なポリケトン

溶液が得られる。この方法を用いると、さらに高粘度ポリケトン溶液での脱泡が可能となる。

溶解機としては、1軸又は2軸の攪拌翼を有して攪拌効率に優れた公知のものが適用できる。1軸攪拌の溶解機としては、スパイラルや二重スパイラル翼を有したものが適している。2軸攪拌のバッチ式溶解機としては、例えば、自転と公転を有するフックを攪拌翼とするプラネタリーミキサー、双腕型ニーダーやバンバリーミキサーが適用され、連続溶解機としては、例えば、スクリュウ押出機やコニーダーが適用される。

【0024】

以上のようにして得られたポリケトン溶液を、必要に応じてフィルターで濾過し、ごみ、未溶解ポリマー、触媒残さ等を除去した後、紡口口金から凝固浴へ押し出し、繊維状に成形する。紡口口金から押し出すときのポリケトン溶液の温度は60～150℃である。60℃未満又は150℃を越える高い温度では、紡口口金からの吐出が不安定になり、強度17.6 cN/dtex以上の繊維が得られなくなる。好ましくは、70～100℃、より好ましくは80～90℃で行う。

【0025】

ポリケトン溶液を紡口口金から凝固浴へ押し出す方法としては、押し出し時のポリケトン溶液の温度と凝固浴の温度の差が大きいときは、紡口を空気中に置いて紡口口金から出た繊維状物が空気相を経て浴に入る方法、いわゆる、エアギャップ法が好ましい。

凝固浴の温度は-50～20℃である。20℃を越える温度では、ゲル構造の緻密性が低いため、強度17.6 cN/dtex以上の繊維を得ることができない。ゲル構造が凝固浴の温度は低いほど効果は大きい、-50℃未満では効果の増加は小さい。冷却コスト等を考慮に入れると-20～10℃が好ましく、-20～5℃がより好ましい。

【0026】

凝固浴の組成について特に限定はないが、溶剤の回収コストを下げる点で、水又は溶剤に用いた金属塩の水溶液であることが好ましく、金属塩水溶液の塩濃度

は 0 ~ 2 0 質量% が好ましい。

吐出速度と凝固浴外へ引き上げる速度の比、即ち、凝固ドラフトは 0. 2 ~ 2. 0 である必要がある。凝固ドラフトが 2. 0 を越えると、延伸可能な倍率が低くなり、強度 1 7. 6 cN/dtex 以上、かつ、弾性率 4 4 1 cN/dtex 以上のポリケトン繊維を得ることができない。凝固ドラフトが 0. 2 未満である場合、延伸倍率は高くなるが強度が上がりにくく、強度 1 7. 6 cN/dtex を達成することができない。

【0027】

凝固浴中で形成されたゲル化繊維状物のラメラ晶の向き、分子鎖の絡み合いや緻密性が凝固ドラフトにより異なり、後の熱延伸性に適正なゲル構造があるためと考えられる。同様な観点で、凝固ドラフトは 0. 5 0 ~ 1. 5 が好ましく、0. 8 0 ~ 1. 2 がより好ましい。

凝固ドラフトは以下の式で計算される値である。

凝固ドラフト

= 吐出線速度 (m/分) / 凝固浴外へ引き上げる速度 (m/分)

凝固浴外へ引き上げられたゲル化繊維状物は、公知の方法を用いて水洗し、必要に応じて、塩酸、硫酸、リン酸等を含んだ pH が 4 以下の水溶液を用いて溶剤に用いた金属塩を実質的に除去する。

【0028】

次に、繊維に含まれた水を除去するために乾燥を行う。乾燥の際の乾燥ドラフトを 0. 5 0 ~ 1. 5 とする必要がある。乾燥ドラフトが 1. 5 を越えると、延伸可能な倍率が低くなり、強度 1 7. 6 cN/dtex 以上、かつ、弾性率 4 4 1 cN/dtex 以上のポリケトン繊維を得ることができない。乾燥ドラフトが 0. 5 0 未満である場合、物性斑が大きくなり、やはり強度 1 7. 6 cN/dtex、かつ、弾性率 4 4 1 cN/dtex 以上を達成することができない。

【0029】

乾燥時に形成又は成長する結晶形、結晶の量、サイズや配向性が乾燥ドラフトの違いにより異なり、後の熱延伸性に影響するためと考えられる。乾燥ドラフトは、0. 7 0 ~ 1. 3 が好ましく、0. 7 0 ~ 1. 2 がより好ましい。

乾燥装置としては、ホットプレート型乾燥機、トンネル型熱風乾燥機、遠赤外線乾燥機やロール加熱型乾燥機等で、乾燥機の入口と出口に速度規制するためのロール等を用いて乾燥時のドラフトをコントロールすることが可能なものが適用される。

乾燥ドラフトとは、乾燥機の入口と出口の糸速の比であり、以下の式で計算される値である。

乾燥ドラフト

= 乾燥機の出口の糸速 (m/分) / 乾燥機の入口の糸速 (m/分)

【0030】

この乾燥糸を、100～300℃の範囲で、延伸倍率15.0倍以上で延伸する。延伸温度が100℃未満では強度17.6 cN/dtex以上、かつ、弾性率441 cN/dtex以上のポリケトン繊維を得ることが困難であり、300℃を越えると、延伸時に糸が溶融して糸の切断を起こす。延伸のしやすさの点から150℃以上が好ましく、より好ましくは180～280℃である。15.0倍未満の延伸倍率では強度17.6 cN/dtex以上、かつ、弾性率が441 cN/dtex以上のポリケトン繊維が得られない。延伸倍率は繊維が切断するまで高くすることができるが、高すぎると強度の低下をもたらすため、強度が最高に達する延伸倍率で行うことが好ましい。延伸は1段で行っても、延伸温度を徐々に高くして多段延伸で行ってもかまわないが、延伸倍率を高くできること及び延伸速度を早くできる点で多段延伸が好ましい。

【0031】

繊維と延伸機との摩擦、静電気の発生を抑制し延伸を円滑にするために、乾燥から延伸の任意の段階で仕上げ剤を付けることは好ましい。仕上げ剤としては、公知のものを使用できる。

熱延伸装置としては、繊維を加熱ロール上、又はプレート上あるいは加熱気体中を走行させる方法や、走行糸にレーザーやマイクロ波、赤外線を照射する等の従来公知の装置をそのままあるいは改良して採用することができる。

【0032】

以上の製造法により、強度が17.6 cN/dtex以上、かつ、弾性率が4

41 cN/dtex 以上のポリケトン繊維が得られるが、スチールの代替を考えた場合の性能及びコストの関係からポリケトン繊維の強度は 19.4 cN/dtex 以上、かつ、弾性率は 467 cN/dtex 以上が好ましい。

【0033】

【発明の実施の形態】

本発明を、下記の実施例により具体的に説明するが、それらは本発明の範囲を限定するものではない。

実施例の説明中に用いられる各測定値の測定方法は、次の通りである。

(1) 極限粘度

極限粘度 $[\eta]$ は、次の定義式に基づいて求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (T - t) / (t \cdot C)$$

式中の t 及び T は、純度 98% 以上のヘキサソプロパノール及びヘキサフルオロイソプロパノールに溶解したポリケトンの希釈溶液の 25℃ での粘度管の流過時間である。C は上記 100 ml 中のグラム単位による溶質質量値である。

(2) 繊維の強度、伸度、弾性率

繊維の強伸度は、JIS-L-1013 に準じ、サンプル長 = 20 cm、引張り速度 = 20 cm/分で測定し、10 回測定したときの平均値とした。

【0034】

【実施例 1】

62.0 質量%の塩化カルシウムと塩化亜鉛の混合塩（塩化カルシウム/塩化亜鉛の質量比は 64.5/35.5）水溶液に、極限粘度が 5.0 で、実質的に繰り返し単位の 100 モル%が式 (1) で示されるポリケトンとを 7.5 質量%となるように 30℃ で混合し、6.7 kPa まで減圧した。泡の発生が無くなった後、減圧のまま密閉し、これを 85℃ で 2 時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。得られたポリケトン溶液を 20 μm のフィルターを通過させた後、直径 0.15 mm の孔が 50 個ある紡口口金からプランジャー型押出機を用いて、80℃、5 m/分の速度で押し出し、エアギャップ長 10 mm を通過させ、そのまま 2℃ の水である凝固浴中を通した後、6 m/分の速度でネルソ

ンロールを用いて引き上げた（凝固ドラフト＝1.2）。

【0035】

次いで、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、さらに1%の塩酸浴を通して6m/分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた後、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄した。次いで、220℃のホットプレート上を通して乾燥後、5.4m/分で巻き取った（乾燥ドラフト＝0.90）。この繊維を225℃で7.5倍、240℃で1.5倍、250℃で1.4倍、257℃で1.3倍の4段延伸（総熱延伸倍率＝20.5）を行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊維度＝61.1 d t e x、強度＝17.9 c N / d t e x、伸度＝4.9%、弾性率＝467 c N / d t e xであった。

【0036】

【実施例2】

62.0質量%の塩化カルシウムと塩化亜鉛の混合塩（塩化カルシウム/塩化亜鉛の質量比は64.5/35.5）水溶液に、極限粘度が7.0で、実質的に繰り返し単位の100モル%が式（1）で示されるポリケトンを経6.5質量%となるように30℃で混合し、1.3 k P aまで減圧した。泡の発生が無くなった後、減圧のまま密閉し、これを85℃で2時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。得られたポリケトン溶液を20 μ mのフィルターを通過させた後、直径0.15 mmの孔が50個ある紡口口金からプランジャー型押出機を用いて、85℃、5 m / 分の速度で押し出した。

【0037】

次いで、エアギャップ長10 mmを通過させ、そのまま2℃の水である凝固浴中を通した後、5 m / 分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた（凝固ドラフト＝1.0）。引き上げられた繊維状物を、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄した。さらに1%の塩酸浴を通して5 m / 分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた後、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、220℃のホットプレート上を通して乾燥後、5 m / 分で巻き取った（乾燥ドラフト＝1.0）。この繊維を225℃で7.5倍、240℃で1.5倍、250℃で1

、4 倍、2 5 7℃で1. 3 5 倍の4 段延伸（総熱延伸倍率＝2 1. 3）を行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊度＝5 3. 3 d t e x、強度＝1 8. 7 c N / d t e x、伸度＝5. 1 %、弾性率＝4 6 9 c N / d t e xであった。

【0 0 3 8】

【実施例 3】

塩化カルシウム／塩化亜鉛の質量比を6 2. 0 / 3 8. 0とした以外は、実施例 2と同じ条件で行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊度＝5 4. 4 d t e x、強度＝1 8. 0 c N / d t e x、伸度＝5. 0 %、弾性率＝4 5 4 c N / d t e xであった。

【0 0 3 9】

【実施例 4】

凝固浴組成を1 0 質量％の塩化カルシウムと塩化亜鉛の混合塩（塩化カルシウム／塩化亜鉛の質量比は6 4. 5 / 3 5. 5）水溶液とし、凝固浴の温度を－3℃とした以外は、実施例 2と同じ条件で行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊度＝5 4. 4 d t e x、強度＝1 9. 5 c N / d t e x、伸度＝4. 6 %、弾性率＝4 8 5 c N / d t e xであった。

【0 0 4 0】

【比較例 1】

紡口口金から凝固浴へ押し出すときの温度を5 5℃とした以外は、実施例 1と同じ条件で行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊度＝6 1. 1 d t e x、強度＝1 5. 3 c N / d t e x、伸度＝4. 9 %、弾性率＝4 5 0 c N / d t e xであった。

【0 0 4 1】

【比較例 2】

凝固浴の温度を4 0℃とした以外は、実施例 1と同じ条件で行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊度＝5 8. 9 d t e x、強度＝1 6. 4 c N / d t e x、伸度＝4. 6 %、弾性率＝4 6 1 c N / d t e xであった。

【0042】

【比較例3】

塩化カルシウム／塩化亜鉛の質量比を60.0／40.0とした以外は、実施例1と同じ方法で行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊維度＝61.1 d t e x、強度＝15.2 c N／d t e x、伸度＝4.4％、弾性率＝400 c N／d t e xであった。

【0043】

【比較例4】

紡口口金からポリケトン溶液を凝固浴へ押し出すまでは実施例1と同じ条件で行い、凝固浴中から15 m／分の速度でネルソンロールを用いて引き上げ、凝固ドラフトを3.0とした。次いでそのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、さらに1％の塩酸浴を通して15 m／分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた後、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、220℃のホットプレート上を通して乾燥後、15 m／分で巻き取った（乾燥ドラフト＝1.00）。この繊維を225℃で5.0倍、240℃で1.5倍、250℃で1.3倍、257℃で1.2倍の4段延伸（総熱延伸倍率＝11.7）を行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊維度＝43.3 d t e x、強度＝12.5 c N／d t e x、伸度＝4.2％、弾性率＝344 c N／d t e xであった。

【0044】

【比較例5】

1％の塩酸浴を通して5 m／分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた後、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄するまでは実施例2と同じ条件で行い、220℃のホットプレート上を通して乾燥後、9 m／分で巻き取った（乾燥ドラフト＝1.8）。この繊維を225℃で6.5倍、240℃で1.5倍、250℃で1.3倍、257℃で1.2倍の4段延伸（総熱延伸倍率＝15.2）を行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊維度＝43.3 d t e x、強度＝14.9 c N／d t e x、伸度＝3.8％、弾性率＝450 c N／d t e xであった。

【 0 0 4 5 】

【比較例 6】

1 % の塩酸浴を通して 5 m / 分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた後、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄するまでは実施例 2 と同じ条件で行い、220℃のホットプレート上を通して乾燥後、2.3 m / 分で巻き取った（乾燥ドラフト = 0.46）。この繊維を 225℃で 7.5 倍、240℃で 1.5 倍、250℃で 1.4 倍、257℃で 1.35 倍の 4 段延伸（総熱延伸倍率 = 21.3）を行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊度 = 116.7 dtex、強度 = 16.7 cN / dtex、伸度 = 5.7 %、弾性率 = 370 cN / dtex であった。

【 0 0 4 6 】

【比較例 7】

58.0 質量 % の塩化カルシウムと塩化亜鉛の混合塩（塩化カルシウム / 塩化亜鉛の質量比は 64.5 / 35.5）水溶液に、極限粘度が 4.8 で、実質的に繰り返し単位の 100 モル % が式（1）で示されるポリケトン を 6.5 質量 % と なるように 30℃で混合し、1.3 kPa まで減圧した。泡の発生が無くなった後、減圧のまま密閉し、これを 85℃で 2 時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。

得られたポリケトン溶液を 20 μm のフィルターを通過させた後、直径 0.15 mm の孔が 50 個ある紡口口金からプランジャー型押出機を用いて、95℃、5 m / 分の速度で押し出し、エアギャップ長 10 mm を通過させ、そのまま 2℃の水である凝固浴中を通した後、5 m / 分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた（凝固ドラフト = 1.0）。

【 0 0 4 7 】

次いで、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、さらに 1 % の塩酸浴を通して 5 m / 分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた後、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、220℃のホットプレート上を通して乾燥後、5 m / 分で巻き取った（乾燥ドラフト = 1.0）。この繊維を 225℃で 7.5 倍、240℃で 1.5 倍、250℃で 1.3 倍、257℃で 1.2 倍の 4 段延

伸（総熱延伸倍率＝17.6）を行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊維度＝63.3 d t e x、強度＝14.5 c N / d t e x、伸度＝4.5 %、弾性率＝379 c N / d t e xであった。

【0048】

【比較例8】

62.0質量%の塩化カルシウムと塩化亜鉛の混合塩（塩化カルシウム／塩化亜鉛の質量比は64.5／35.5）水溶液に、極限粘度が3.8で、実質的に繰り返し単位の100モル%が式（1）で示されるポリケトンをもつ10質量%となるように30℃で混合し、1.3 k P aまで減圧した。泡の発生が無くなった後、減圧のまま密閉し、これを85℃で2時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。

得られたポリケトン溶液を20 μ mのフィルターを通過させた後、直径0.15 m mの孔が50個ある紡口口金からプランジャー型押出機を用いて、80℃、5 m / 分の速度で押し出し、エアギャップ長10 m mを通過させ、そのまま2℃の水である凝固浴中を通した後、5 m / 分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた（凝固ドラフト＝1.0）。

【0049】

次いで、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、さらに1%の塩酸浴を通して5 m / 分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた後、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、220℃のホットプレート上を通して乾燥後、5 m / 分で巻き取った（乾燥ドラフト＝1.00）。この繊維を225℃で7.5倍、240℃で1.5倍、250℃で1.4倍、257℃で1.35倍の4段延伸（総熱延伸倍率＝21.3）を行い、ポリケトン繊維を得た。

得られた繊維の物性は、繊維度＝84.4 d t e x、強度＝16.4 c N / d t e x、伸度＝3.8 %、弾性率＝450 c N / d t e xであった。

実施例1～4及び比較例1～8に記載したポリケトン繊維の製造条件及び得られた繊維の物性を表1及び2にまとめて示す。

【0050】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 2
塩	塩化カルシウム ／塩化亜鉛	←	←	←	←	←
質量比	64.5/35.5	←	←	60.0/40.0	64.5/35.5	←
塩濃度(質量%)	62.0	←	←	←	←	←
[η](dl/g)	5.0	←	←	←	←	7.0
ポリマー濃度(質量%)	7.5	←	←	←	←	6.5
押し出し温度(°C)	80	55	80	←	←	85
凝固浴温度(°C)	2	←	40	2	←	←
凝固ドラフト	1.2	←	←	←	3.0	1.0
乾燥ドラフト	0.90	←	←	←	←	1.0
総熱延伸倍率	20.5	←	←	←	11.7	21.3
織度(dtex)	61.1	61.1	58.9	61.1	43.3	53.3
強度(cN/dtex)	17.9	15.3	16.4	15.2	12.5	18.7
伸度(%)	4.9	4.9	4.6	4.4	4.2	5.1
弾性率(cN/dtex)	467	450	461	400	344	469

【0051】

【表 2】

	実施例 3	実施例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
塩	塩化カルシウム/ 塩化亜鉛	←	←	←	←	←
質量比	62.0/38.0	64.5/35.5	←	←	←	←
塩濃度(質量%)	62	←	←	←	58.0	62
[η](dl/g)	7.0	←	←	←	4.8	3.8
ポリマー濃度(質量%)	6.5	←	←	←	←	10
押し出し温度(°C)	85	←	←	←	95	80
凝固浴温度(°C)	2	-3	2	←	←	←
凝固ドラフト	1.0	←	←	←	←	←
乾燥ドラフト	1.0	←	1.8	0.46	1.0	←
総熱延伸倍率	21.3	←	15.2	21.3	17.6	21.3
織度(dtex)	54.4	54.4	43.3	116.7	63.3	84.4
強度(cN/dtex)	18.0	19.5	14.9	16.7	14.5	16.4
伸度(%)	5.0	4.6	3.8	5.7	4.5	3.8
弾性率(cN/dtex)	454	485	450	370	379	450

【0 0 5 2】

【発明の効果】

本発明により、低毒性、不燃、安価で、紡糸安定性、溶剤回収性に優れ、工業用溶剤として優れた溶剤を用いて、強度が 17.6 cN/dtex 以上、弾性率が 441 cN/dtex 以上のポリケトン繊維を製造することが可能となった。得られたポリケトン繊維は、スーパー繊維レベルの強度、弾性率を有するため、ゴム補強材、プラスチック補強剤としてより高性能な分野への展開が可能で、特にタイヤの軽量化に効果がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 金属塩水溶液に溶解させたポリケトン溶液を紡糸してポリケトン繊維を製造するに際し、金属塩水溶液が塩濃度 59.0～64.0 質量%である塩化カルシウム／塩化亜鉛混合物の水溶液であり、ポリケトンの極限粘度 $[\eta]$ が 4.0～20 dl/g、ポリマー濃度が 1.0～15 質量%であるポリケトン溶液を、紡口口金から -50～20℃の凝固浴へ押し出し、凝固ドラフト 0.2～2.0 で引き上げ、洗浄後、乾燥ドラフト 0.50～1.5 で乾燥し、100～300℃で、15 倍以上熱延伸することからなるポリケトン繊維の製造方法。

【効果】 本発明のポリケトン繊維は、スーパー繊維レベルの強度、弾性率を有するため、ゴム補強材、プラスチック補強剤として有用である。

【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [0000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名 旭化成株式会社